

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации**  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки(специальность): 18.05.02 Химическая технология материалов современной энергетики

Отделение: «Ядерно-топливного цикла»

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

Тема работы	
<b>Исследование коррозионных свойств покрытий на основе титана</b>	
УДК 621.793.7:669.295:620.197	

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0431	Ефимова Елена Вячеславовна		

Руководитель

Должность	ФИО	Учёная степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЯТЦ	Леонова Л.А.	К.Т.Н.		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Учёная степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Меньшикова Е.В.	к.ф.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Учёная степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЯТЦ	Передерин Ю.В.	К.Т.Н		

По разделу «Автоматизация процесса»

Должность	ФИО	Учёная степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЯТЦ	Кузьмина А.В.	К.Т.Н.		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Нормоконтролёр	ФИО	Учёная степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ОЯТЦ	Страшко А.Н.	К.Т.Н.		
Руководитель	ФИО	Учёная степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЯТЦ	Горюнов А.Г.	Д.Т.Н.		

**ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ООП 18.05.02**  
**«Химическая технология материалов современной энергетики»**

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Демонстрировать глубокие естественнонаучные, математические и инженерные знания и детальное понимание научных принципов профессиональной деятельности
P2	Ставить и решать инновационные задачи, связанные с получением и переработкой материалов и изделий ядерного топливного цикла, с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии материалов современной энергетики
P3	Эксплуатировать и совершенствовать действующие, разрабатывать и внедрять новые современные высокотехнологичные процессы и линии автоматизированного производства, обеспечивать их высокую эффективность, контролировать расходование сырья, материалов, энергетических затрат
P4	Обеспечивать радиационную безопасность, соблюдать правила охраны здоровья и труда при проведении работ, выполнять требования по защите окружающей среды; оценивать радиационную обстановку; осуществлять контроль за сбором, хранением и переработкой радиоактивных отходов различного уровня активности с использованием передовых методов обращения с РАО
P5	Уметь планировать и проводить аналитические, имитационные и экспериментальные исследования в области изучения свойств и технологии материалов современной энергетики с использованием новейших достижений науки и техники, уметь обрабатывать и критически оценивать полученные данные, делать выводы, формулировать практические рекомендации по их применению; использовать основы изобретательства, правовые основы в области интеллектуальной собственности
P6	Разрабатывать новые технологические схемы, рассчитывать и выбирать оборудование, применять средства автоматизации, анализировать технические задания и проекты с учетом ядерного законодательства
<i>Универсальные компетенции</i>	
P7	Представлять современную картину мира на основе целостной системы естественнонаучных и математических знаний, ориентироваться в ценностях бытия, жизни, культуры; иметь широкую эрудицию, в том числе знание и понимание современных общественных и политических проблем
P8	Воспринимать, обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт

	в области изучения свойств, методов и технологий получения и переработки материалов современной энергетики
P9	Применять иностранный язык в сфере коммуникаций и профессиональной деятельности, представлять результаты научных исследований и разработок в виде отчетов, публикаций, публичных обсуждений
P10	Уметь эффективно работать индивидуально, в качестве члена команды по междисциплинарной тематике, руководить командой, быть способным оценивать, принимать организационно-управленческие решения и нести за них ответственность; следовать корпоративной культуре организации, кодексу профессиональной этики, ответственности и нормам инженерной деятельности
P11	Понимать необходимость и уметь самостоятельно учиться и повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации**  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки (специальность): 18.05.02 Химическая технология материалов современной энергетики

Отделение: «Ядерно-топливного цикла»

УТВЕРЖДАЮ:  
Руководитель ОЯТЦ  
\_\_\_\_\_ А.Г. Горюнов  
(Подпись)(Дата)

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

дипломной работы
------------------

Студенту:

Группа	ФИО
0431	Ефимова Елена Вячеславовна

Тема работы:

<b>Исследование коррозионных свойств покрытий на основе титана</b>	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	29.12.2018
--	------------

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<b>Исходные данные к работе</b> <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	Необходимо исследовать коррозионные свойства покрытий на основе титана.
<b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>	<b>1. Введение</b> <b>2. Обзор литературы</b> <b>3. Объект и методы исследования</b> 3.1. Объект исследования 3.2. Описание экспериментальных установок 3.3. Методики проведения исследований 3.4. Приборы и методы анализа <b>4. Результаты проведенного исследования</b> <b>5. Расчеты и аналитика</b> 5.1. Теория процесса (термодинамика, кинетика)

	5.2. Разработка и описание аппаратурно-технологической схемы. 5.3. Расчёт материального баланса исследуемого процесса 5.4. Расчёт теплового баланса исследуемого процесса 5.5. Расчёт основного аппарата. 5.5.1. Расчёт геометрии и габаритов основного аппарата. 5.5.2. Механический расчёт основного аппарата. 5.5.3. Гидравлический расчёт основного аппарата. 5.5.4. Энергетический расчёт основного аппарата. <b>6. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</b> <b>7. Социальная ответственность</b> <b>8. Автоматизация процесса</b> <b>9. Заключение</b> <b>10. Список использованных источников</b>
<b>Перечень графического материала</b> <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	1. Сборочный чертёж основного аппарата А1 (ГОСТ 2.001-93.2.034-83) 2. Аппаратурно-технологическая схема 3. Презентация Power Point Presentation
<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b>	
<b>Раздел</b>	<b>Консультант</b>
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Меньшикова Е.В., Доцент ОСГН, к.ф.н.
Социальная ответственность	Передерин Ю.В., доцент ОЯТЦ ИЯТШ, к.т.н.
Автоматизация процесса	Кузьмина А. В., доцент ОЯТЦ ИЯТШ, к.т.н.
Нормоконтролёр	Страшко А.Н., ассистент ОЯТЦ ИЯТШ, к.т.н.
<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b>	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	22.10.2018
--	------------

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Леонова Л.А.	к.т.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0431	Ефимова Елена Вячеславовна		

## Реферат

Выпускная квалификационная работа 102 с., 18 рис., 21 табл., 55 источников, 40 формул, 5 приложений.

Ключевые слова: оксинитрид титана, титан, грохот, травление, покрытие, коррозия, шлифование, обезжиривание.

Объектом исследования являются: оксинитрид-титановые покрытия TiON.

Цель работы: изучение коррозионных свойств покрытия из оксинитрида титана на титановой подложке для дальнейшего применения в медицине.

В процессе исследования проводились различные испытания покрытий, сбор данных о процессе коррозии на приборах кафедры, анализа и построение соответствующих зависимостей.

В результате исследования была выявлена самая безопасная среда организма, наилучшее соотношение кислорода и азота в покрытии, а так же влияние динамических условий на коррозию.

Область применения: данные покрытия могут использоваться в медицинских инструментах и изделиях, в том числе для защиты коронарных стентов от повторного тромбообразования и в последствии рестеноза.

Экономическая стоимость исследовательской работы составила 95905,4 руб/год.

## **Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки**

В работе используются нижеперечисленные стандарты:

ГОСТ Р ИСО 10993-12-2009. Изделия медицинские. Приготовление проб и контрольные образцы;

ГОСТ 14249-89. Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность;

ГОСТ 1255-67. Фланцы с соединительным выступом стальные плоские приварные на Ру от 1 до 25 кгс/см кв. Конструкция, размеры и технические требования;

ГОСТ 12.0.003-2015. Система стандартов по безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация;

ГОСТ 12.4.153-85. Очки защитные. Номенклатура показателей качества;

ГОСТ 12.4.029-76. Фартуки специальные. Технические условия;

ГОСТ 12.4.100-80. Комбинезоны мужские для защиты от нетоксичной пыли, механических воздействий и общих производственных загрязнений. Технические условия;

ГОСТ Р 12.4.248-2008. Одежда специальная для защиты от растворов кислот. Технические требования;

ГОСТ 27653-88. Костюмы мужские для защиты от механических воздействий, воды и щелочей. Технические условия;

ГОСТ 12.4.252-2013. Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты рук. Перчатки. Общие технические требования;

ГОСТ 12.4.010-75 ССБТ. Средства индивидуальной защиты. Рукавицы специальные. Технические условия;

ГОСТ 12.4.028-76. Респираторы ШБ-1 "Лепесток". Технические условия;

ГОСТ 12.4.296-2015. Респираторы фильтрующие газопылезащитные;

ГОСТ 12.4.121-2015. Противогазы промышленные фильтрующие. Технические условия;

ГОСТ 12.1.003-83. ССБТ. Шум. Общие требования безопасности;

ГОСТ 12.4.011-89. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация;

ГОСТ Р 12.1.009-2009. Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Термины и определения;

ГОСТ Р 53691-2009. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Паспорт отхода I-IV класса опасности. Основные требования;

ГОСТ Р 22.0.02-2016. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Термины и определения;

ГОСТ 12.0.003-2015 Опасные и вредные производственные факторы. Классификация;

ГОСТ 12.1.004-91 Пожарная безопасность. Общие требования;

ГОСТ 20680-2002 Аппараты с механическими перемешивающими устройствами. Общие технические условия;

ГОСТ 28759.6-90 Прокладки из неметаллических материалов. Конструкция и размеры. Технические требования;

ГОСТ Р 55710-2013 Освещение рабочих мест внутри зданий. Нормы и методы измерений;

ГОСТ 6533-78 Днища эллиптические отбортованные стальные для сосудов, аппаратов и котлов. Основные размеры;

ГОСТ 9931-85 Корпуса цилиндрические стальных сварных сосудов и аппаратов. Типы, основные параметры и размеры;

ГОСТ 10484-78. Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия;

ГОСТ 61-75. Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия;

ГОСТ 3118-77. Реактивы. Кислота соляная. Технические условия;

ГОСТ 9546-75. Реактивы. Аммоний фтористый кислый. Технические условия;

ГОСТ 9.908-95. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости;



ГОСТ 13372-78. Сосуды и аппараты. Ряд номинальных объемов.

Перечень условных обозначений:

АСУТП – автоматизированная система управления технологическими процессами;

ПДК – предельно допустимая концентрация;

ТБ – техника безопасности;

ЭВМ – электронно-вычислительная машина;

ПБ – пожарная безопасность;

ЧС – чрезвычайные ситуации;

ЗП – заработная плата.

## Оглавление

Введение.....	13
1 Обзор литературы.....	15
1.1 Характеристики Ti.....	15
1.2 Свойства Ti.....	16
1.3 Применение титана .....	22
1.4 Шлифование и обезжиривание .....	25
1.5 Травление .....	28
1.6 Аппаратурное оформление травления .....	32
1.7 Покрытия .....	35
1.8 Нанесение покрытий .....	36
2 Объект и методы исследования .....	38
2.1 Объект исследования .....	38
2.2 Описание экспериментальных установок.....	38
2.3 Методики проведения исследований .....	39
2.4 Приборы и методы анализа .....	40
3 Результаты проведенного исследования.....	47
3.1 Исследование структуры и молекулярного состава Ti–O–N плёнок до/после растворения методом ИК спектроскопии.....	47
3.2 Исследование элементного состава Ti-O-N до/после растворения методом рентгенофлуоресцентного анализа.....	50
3.3 Макроанализ и гравиметрический анализ .....	52
3.4 Электрохимические методы.....	54
3.5 Вывод к главе.....	55
4 Расчеты и аналитика .....	57
4.1 Теория процесса.....	57
4.2 Разработка и описание аппаратурно-технологической схемы .....	59
4.3 Расчёт материального баланса исследуемого процесса .....	60
4.4 Расчёт теплового баланса исследуемого процесса .....	62

4.5 Расчёт основного аппарата .....	65
5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение .....	75
5.1 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения .....	75
5.2 SWOT-анализ .....	77
5.3 Инициация проекта .....	78
5.4 Заключение по разделу .....	83
6 Социальная ответственность .....	84
6.1 Факторы опасных и вредных производств .....	84
6.2 Химические факторы .....	84
6.3 Пожарная безопасность .....	86
6.4 Мероприятия по защите от шума и вибрации .....	87
6.5 Освещенность .....	88
6.6 Электробезопасность .....	88
6.7 Аварийные ситуации .....	89
7 Автоматизация процесса .....	90
7.1 Описание функциональной схемы автоматизации .....	90
7.2 Перечни технологических параметров, подлежащих контролю, регулированию, сигнализации .....	92
7.3 Подбор контрольно-измерительных приборов .....	93
7.4 Заключение по разделу .....	94
Заключение .....	95
Список публикаций студента .....	96
Список использованных источников .....	98
Приложение А .....	103
Приложение Б .....	105
Приложение В .....	106
Приложение Г .....	107
Приложение Д .....	108

Графический материал на отдельных листах:

ДР ФЮРА 061569.001 Сборочный чертеж

ДР ФЮРА 061569.002 Аппаратурно-технологическая схема

ДР ФЮРА 061569.003 Физико-химические закономерности

ДР ФЮРА 061569.004 Спецификация

## **Введение**

Давно известно, что титан и его сплавы имеют высокую коррозионную стойкость во многих агрессивных средах, что позволяет эффективно применять их в машиностроении, судостроении, в химической, нефте- и газодобывающей промышленности и в других отраслях народного хозяйства.

Высокая удельная прочность титановых сплавов позволяет использовать их в производстве летательных аппаратов. Низкая биологическая активность способствует использованию его в медицине.

В 2012 году мировые мощности по производству титановых слитков составили 340 тысяч тонн, при этом 85 % из них находилось в России, США, Японии и Китае. Из этих 340 тысяч тонн 40 % металлического титана используется для авиакосмической промышленности, 15 для военно-промышленного комплекса и оставшиеся 45 для других отраслей (энергетика, металлургия, медицина и т.д.) [1].

Благодаря протекающему при ускоренном охлаждении мартенситному превращению и полиморфизму, двухфазные титановые сплавы можно эффективно упрочнять термообработкой. Однако при нагревании титан и его сплавы активно поглощают газы – азот, кислород, водород, при этом образуются газонасыщенные слои имеющие структуру твердого раствора внедрения, а при содержании выше предельного – соответствующие соединения. При операциях, связанных с длительным нагревом заготовок и деталей из титановых сплавов в воздушной атмосфере (таких как термообработка и горячая деформация), на поверхности изделия происходит образование окалины. Также происходит диффузия кислорода вглубь металла. Образующийся в результате этого процесса под окалиной хрупкий газонасыщенный слой металла приводит к значительному снижению работоспособности деталей, в основном из-за уменьшения предела его выносливости.

Для обеспечения необходимой технологичности заготовок окалина и газонасыщенный слой должны быть удалены с поверхности металла. Существует несколько методов очистки поверхности титана и его сплавов. К ним относятся механические, химические и электрохимические.

Наиболее эффективным методом является химический, включающий в себя обработку в кислотах и щелочах и получивший название щелочно-кислотного травления. Метод позволяет удалить окалину в различных состояниях и является наиболее эффективным и производительным из всех методов очистки. Так же в этом методе происходит меньшие потери металла, и получаемая поверхность обладает наиболее высоким качеством.

Процесс очистки довольно сложен, поскольку окалина прочно связана с основным металлом и обладает высокой коррозионной стойкостью в ряде агрессивных сред. Так же при травлении может происходить наводороживание, которое способствует охрупчиванию, вследствие чего необходимо при травлении подбирать условия, уменьшающее наводороживание [2].

Так же образующаяся окалина создает неровности рельефа поверхности титана, затрудняя нанесение покрытий (в том числе оксинитридных), а так же уменьшая их сцепление с поверхностью.

Объект исследования этой работы – оксинитридные покрытия на основе титана.

Впервые были исследованы покрытия с разным содержанием кислорода и азота, а так же влияние динамических условий.

Практическая значимость результатов ВКР – результаты могут быть использованы при создании стентов для коронарного стентирования, а так же для других медицинских инструментов.

Полученные данные были представлены на нескольких конференциях в г. Томск, г. Екатеринбург, г. Москва, а так же на финале конкурса молодых ученых в г. Москва. Проект – участник молодежного научно-инновационного конкурса У.М.Н.И.К.

## 1 Обзор литературы

### 1.1 Характеристики Ti

Элемент титан был открыт в 1791 году английским минерологом Грегором в титанистом железнике в менакениите – новый элемент был назван менакеном. В 1795 году немецкий химик Клапрот установил, что минерал рутил представляет собой природный оксид этого же металла, назвал «титаном». Спустя несколько лет было установлено, что менакен и титан идентичны [3].

До 1849 года считали, что карбонитрид титана, найденный в лаках доменных печей – это металлический титан. Однако в 1910 году американским химиком Хантером был получен первый металлический титан. Титан был получен восстановлением тетрахлорида титана натрием в герметичной стальной бомбе.

В 1925 году голландские учёные А. Ван-Аркел и И. де Бур – получили чистый металлический титан методом термической диссоциации иодида титана  $TiI_3$ .

Применение титана в виде химических соединений и сплавах началось в первые десятилетия XX века. Промышленное производство титана началось в начале 50-х годов в связи с необходимостью новых конструктивных материалов для реактивной авиации, ракетной техники и атомной энергетики.

Титан является одним из наиболее распространенных элементов по содержанию в земной коре, а так же по количеству минералов. Содержание в земной коре 0,57 % масс, в морской воде 0,001 мг/л. В свободном виде не встречается – практически всегда в кислородных соединениях, но известно более 60 минералов (в основном магматического происхождения), в состав которых входит титан. По распространенности в природе титан занимает 9 место, а среди конструкционных металлов 4 место после железа, алюминия и магния.

Основной титановой рудой является ильменит, содержащий до 36 % титана, самой богатой титановой рудой является рутил, содержание титана в ней до 60 %. Среди других руд для производства титана и его соединений промышленное значение имеют титаномагнетиты, лопариты, титаниты.

Самые значительные карьерные месторождения титаномагнетитов и ильменита находятся в США, Канаде, Швеции, Норвегии, ЮАР, Австралии, Египте, Индии и странах СНГ. Общие же запасы месторождений оцениваются в 600 млн. т. по содержанию в них титана. Россыпные месторождения находятся в Индии, США, Бразилии, Австралии [4].

## 1.2 Свойства Ti

Титан – переходный элемент, расположенный в 4А группе Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Он существует в двух аллотропических модификациях: ниже температуры полиморфного превращения (882,5 °С) в виде альфа-титана. В этой аллотропной модификации он имеет гексагональную плотноупакованную решетку. Выше температуры полиморфного превращения вплоть до температуры плавления – в виде бета-титана. В таком виде он обладает объемноцентрированной кубической решеткой.

Титан относится к d-элементам IV группы периодической системы Д.И. Менделеева. Электронная формула титана:  ${}_{22}\text{Ti} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ .

Валентными являются 3d- и 4s-электроны, но только в возбужденном состоянии, которому соответствует формула  $3d^3 4s^1$ . Наиболее устойчивая степень окисления IV, в том состоянии титан имеет устойчивую конфигурацию, которая соответствует конфигурации аргона (инертный газ). Низшие степени окисления возможны только при определенных условиях, например, на воздухе или в водных растворах существует Ti (II) и Ti (III), которые быстро окисляются до Ti (IV).



Известно большое число соединений титана – простых и комплексных. Наиболее характерная степень окисления +4, что соответствует его положению в группе. Известны соединения, в которых титан проявляет степень окисления +3, +2, но и устойчивость невелика.

Имеет 5 стабильных нерадиоактивных изотопов:

1.  $Ti_{46}$  (7,99 %),
2.  $Ti_{47}$  (7,32 %),
3.  $Ti_{48}$  (73,99 %),
4.  $Ti_{49}$  (5,46 %),
5.  $Ti_{50}$  (5,25 %).

Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов в природной смеси изотопов титана составляет  $5,6 \cdot 10^{-4}$  барн.

Искусственные изотопы титана радиоактивны:

1.  ${}_{45}Ti$  ( $T^{1/2}=3,09$  ч.),
2.  ${}_{51}Ti$  ( $T^{1/2}=5,79$  мин.) и др.

Значение плотности титана занимает среднее положение между плотностями железа и алюминия. Плотность альфа-титана при 25 °C – 4,51 г/см<sup>3</sup>, бета-титана при 900 °C – 4,32 г/см<sup>3</sup> [5].

Титан относится к легким металлам, обладает серебристо-белым цветом. В свободном состоянии внешне похож на сталь. Титан высокой чистоты является малопрочным высокопластичным металлом. При обычных условиях поверхность титана покрыта тонкой оксидной пленкой, которая является защитной. Зеркального блеска на металле не имеется из-за защитной пленки. Самый чистый титан получают йодидным методом при нагревании в вакууме и диссоциации тетрайодида титана. Однако в промышленности почти не применяется из-за пониженной прочности.

Технический титан и все промышленные титановые сплавы парамагнитны. Температура плавления – 1668 °C, температура кипения – 3330 °C.

Обладает довольно высокой химической активностью, однако тонкая оксидная пленка на поверхности компактного металла защищает его и изменяет взаимодействие с различными реагентами. При обычной температуре титан исключительно стоек к воздействию атмосферы – поверхность неограниченное время остается блестящей. Взаимодействие с кислородом начинается при 200-250 °С, но реакция быстро затухает, поскольку защитные свойства пленки проявляются до 500-600 °С.

Элементарные вещества по их отношению к титану можно разделить на группы:

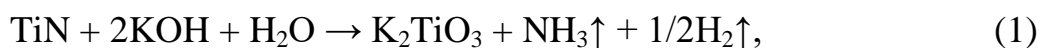
1. Галогены и халькогены, образуют с металлом соединения ковалентного или ионного характера.
2. Бериллий, элементарные вещества групп бора, углерода, азота и других металлов образуют с титаном интерметаллические соединения и ограниченные растворы.
3. Титан и металлы с близкими по свойствам с титаном, образуют твердые растворы. К таким металлам относятся цирконий, гафний, скандий, ванадий, тантал, молибден, вольфрам и другие.
4. Благородные газы, щелочные, щелочно-земельные и редкоземельные (исключая скандий) металлы не образуют с титаном соединений.

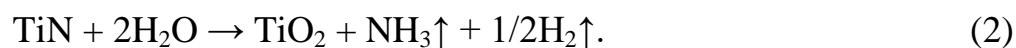
Стружка и особо тонкие порошки титана пирофорны и легко загораются. При горении развиваются высокие температуры.

С азотом реакция идет при нагревании выше 100 °С с образованием нитрида титана – TiN. Порошок и тонкая стружка титана в азоте горит.

Нитрида титана TiN – окрашенный в бронзовый цвет порошок с температурой плавления 3200 °С. Химически стоек. Не растворим в горячих концентрированных соляной, серной, азотной кислотах. Растворяется в кипящей царской водке и плавиковой кислоте в присутствии окислителей.

Так же разлагается раствором KOH и в перегретом паре:

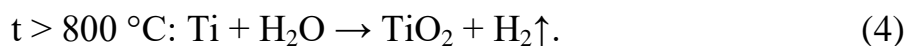
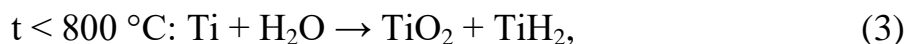




С кислородом, азотом, водородом и углеродом титан образует твердые растворы. При этом происходит значительное уменьшение пластичности, что делает его непригодным для практического использования – все высокотемпературные процессы в технологии титана должны проводиться в атмосфере инертного газа или в вакууме.

Расплавленный титан реагирует со всеми оксидными огнеупорами и с углеродом, поэтому его плавка возможна только в медных водоохлаждаемых тиглях-кристаллизаторах.

С водой Ti реагирует только при высокой температуре:



Действие азотной кислоты зависит от состояния поверхности: на гладкой поверхности титан стойкий, если поверхность пленки нарушена, то в разбавленных кислотах титан пассивируется и потенциал сдвигается в сторону положительных значений. Таким образом азотная кислота повышает коррозионную стойкость титана.

При взаимодействии с красной дымящей азотной кислотой происходит коррозионное растрескивание и реакция может протекать со взрывом.

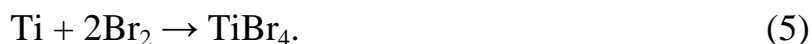
Титан не растворяется в:

- азотной и ортофосфорной кислотах любой концентрации,
- смесях концентрированной азотной и серной, азотной и соляной кислотах,
- в органических кислотах,
- в растворах солей.

Титан коррозионностоек в морской воде и в морской атмосфере.

Устойчив к тетрахлориду углерода, хлороформу, трифторэтилену и формальдегиду.

Хлор и фтор начинают взаимодействовать с титаном при низких температурах, бром и йод – при температуре выше 250 °С. Со всеми галогенами титан реагирует с образованием тетрагалогенидов:



С кислородом титан бурно реагирует при температуре от 1200 до 1300 °С, реакция сопровождается ярким свечением:



В атмосфере чистого кислорода горение происходит при 500 °С.

При комнатной температуре на титан не действуют разбавленные растворы щелочей, влажных хлор, хлорная вода, растворы хлористых солей всех концентраций.

Титан легко растворяется только в плавиковой кислоте и растворах фторидов, которые разрушают оксидную пленку. Фтороводородная кислота разбавленная и концентрированная реагирует с титаном при комнатной температуре. Титановый порошок растворяется концентрированными щелочами и при этом происходит выделение водорода и образованием солей ортотитановой кислоты.

Безводный жидкий фтороводород образует на поверхности титана пленку тетрафторида титана. Получившаяся пленка защищает титан от более глубокого проникновения фтороводорода. Водные растворы фтороводородной кислоты активно растворяют титан (реакция особенно активна в присутствии окислителей):



Царская водка (смесь азотной и соляной кислот с водой) растворяет титан с образованием дихлороксида.

Так же титан растворяется в концентрированной серной и соляной кислотах, в расплавах солей.

Концентрированные растворы NaOH при  $t > 80$  °С и расплавы NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  разрушают титан.

С галогенами титан реагирует легко при 150-550 °С с образованием тетрагалогенидов  $\text{TiHal}_4$ .

При комнатной температуре 1 грамм порошка титана поглощает 407 см<sup>3</sup> водорода. Максимальная скорость поглощения достигается при 300 °С.

Гидрид титана  $\text{TiH}_2$  получается восстановлением  $\text{TiO}_2$  гидридом кальция. Образуется серый порошок, который устойчив на воздухе при обычной температуре.

Монокарбиды получают двумя методами:

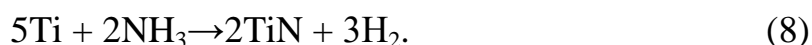
- быстрым нагреванием порошка титана с углеродом при 1800 °С,
- восстановлением оксида  $\text{TiO}_2$  с углеродом в атмосфере водорода.

В присутствии хлорсодержащих соединений процесс восстановления ускоряется. Карбид титана – одно из самых тугоплавких соединений из всех неорганических веществ, температура плавления 3140 °С.

$\text{TiC}$  устойчив на воздухе до 800 °С, устойчив в соляной и серной кислоте, растворяется в смеси соляной и плавиковой кислот и разлагается расплавленными щелочами.

Титан образует силициды, сульфиды, селениды и теллуриды.

Газообразный аммиак при комнатной температуре не реагирует, но при высоких температурах реакция протекает:



Титан с оксидами металлов вступает в обратимые реакции при высоких температурах:



Существует три оксида титана:  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ . Металлическому титану всегда сопутствует оксидная пленка, которую крайне сложно разрушить, необходимо описать ее поведение в растворах кислот, щелочах. Так же твердые растворы кислорода в титане и фазы переменного состава.

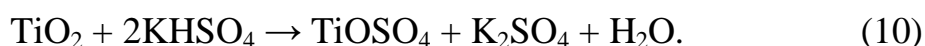
Оксидная пленка представляет собой оксид титана (IV) –  $\text{TiO}_2$ . Из всех оксидов  $\text{TiO}_2$  является устойчивым. Представляет собой белый порошок, при интенсивном облучении солнечным светом или при нагревании может терять

кислород. Диоксид титана – тугоплавкое вещество, нерастворимое в воде. Термодинамические свойства диоксида титана: энтропия минус 994 Дж/К·моль, энтальпия 50,3 кДж/моль, энергия Гиббса минус 886,6 Дж/моль (при температуре 298 К).

Это амфотерный оксид, основные и кислотные свойства которого выражены слабо (реагирует с концентрированными кислотами). Диоксид титана медленно растворяется с образованием сульфата титана (IV). В других кислотах любой концентрации при комнатной температуре не растворяется.

В концентрированных щелочах или при сплавлении образуются титанаты. При длительном нагревании оксид титана (IV) взаимодействует с кислотами, а при сплавлении – со щелочью.

TiO<sub>2</sub> можно перевести в растворимое соединение сплавлением с гидросульфатом калия:



Закись титана TiO относится к фазам внедрения – сохраняются связи Me–Me, связи Me–O имеют значительную ковалентную составляющую. Сохраняются многие свойства металла: металлический блеск, электропроводность. Легко взаимодействует с разбавленными серной, соляной кислотами с выделением водорода, образуя фиолетовые растворы Ti<sup>3+</sup>:



Полуторный оксид титана Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> устойчив к действию различных реагентов, не растворяется в соляной и азотной кислоте. Растворяется в концентрированной серной кислоте при нагревании. При растворении образуются фиолетовые растворы солей Ti<sup>3+</sup> [6].

### 1.3 Применение титана

Самые большие запасы титанового сырья в ЮАР, Австралии, Индии, Украине, Китае, но самые крупные в России.

В начале 50-х годов началось производство титана и его сплавов для реактивной авиации и ракетной техники. Известно, что сплавы титана обладают высокой удельной прочностью.

Применяют титан в довольно разных отраслях промышленности. Весьма востребован он в авиакосмической промышленности и военно-промышленном комплексе. Развитие этой области промышленности способствует повышению уровня научно-технического и экономического развития государства, а также способствует укреплению его мощи и обороноспособности [7].

Из сплавов на основе титана изготавливают детали для реактивных двигателей и корпуса летательных аппаратов. Сплавы используют в морском судостроении, в автомобильном и железнодорожном транспорте.

Для увеличения удельной прочности и сопротивления изготавливают сплавы титана с легированными добавками (Al, Cr, V, Mo, Mn). В ракетостроении из легированного сплава титана изготавливают корпуса двигателей, емкости для реагентов и другие [1, 3].

Благодаря стойкости к азотной кислоте любых концентраций, а также к разбавленной серной кислоте и к атмосфере влажного хлора титан нашел применение в химическом машиностроении. Температурный предел его применения составляет от 600 до 650 °С.

Титан хорошо куется, сваривается, штампуется. Используется для изготовления как аппаратов целиком, так и отдельных деталей. Титановая аппаратура примерно в десять раз дороже, чем аппаратура из углеродистой стали.

Используют титановые концентраты в основном в двух отраслях промышленности — это использование в металлургии и в производстве пигментного диоксида титана.

Производство диоксида является самой масштабной областью применения. Используется  $\text{TiO}_2$  в лакокрасочной промышленности (защитные и декоративные покрытия по металлу и дереву в судостроении, строительстве и машиностроении), для окрашивания тканей и кож, для производства бумаги

(покрытие), в качестве пищевого красителя E171 (конфеты, жеват. резинки, кондит. изделия, лапша и т.д.), для окрашивания лекарств, косметических средств, зубной пасты.

Применение титана в металлургии имеет своей целью производство титановой губки, которая в свою очередь используется для получения металлического титана, его сплавов и проката.

Нитинол – сплав никель-титан – обладает памятью формы, что имеет большие перспективы в медицине и технике.

Алюминиды титана очень стойкие к окислению, а так же жаропрочные. Эти свойства находят применение в качестве конструкционных материалов в авиации и автомобилестроении.

Ферротитан (сплавы титана с железом с содержанием Ti 20-50 %) используется в металлургии качественных сталей и специальных сплавов как легирующая добавка и раскислитель.

Технический Ti идет на изготовление ёмкостей, химических реакторов, трубопроводов, арматуры, насосов и других изделий, работающих в агрессивных средах (например в химическом машиностроении).

В гидрометаллургии цветных металлов используется аппаратура из Ti (для покрытия изделий из стали – титанирования).

В условиях глубокого холода повышается прочность при сохранении хорошей пластичности, поэтому титан используется как конструкционный материал для криогенной техники.

Так же титановая губка геттер в высоковакуумных насосах.

Титан хорошо полируется, поддается цветному анодированию, что используется в художественных целях.

Диоксид титана и титанат бария являются основой титановой керамики.

Титанат бария – важнейший сегнетоэлектрик.

Бориды титана и их сплавы, обладающие значительной тугоплавкостью, большим сечением захвата нейтронов, – используются как замедлители в ядерных энергетических установках.



Карбид титана, обладающий высокой твердостью, входит в состав инструментальных твёрдых сплавов, используемых для изготовления режущих инструментов и в качестве абразивного материала [8].

Давно известно, что титан не канцерогенен и не мутагенен для человека. Некоторые соединения титана используются в качестве добавок к косметике, лекарствах. Используется в оборудовании для пищевой и винодельческой промышленности. Из него изготавливают хирургические инструменты, зубные протезы, стенты для расширения сосудов, ортопедические фиксаторы и другие.

Технически чистый титан содержит гораздо меньше примесей, чем другие используемые в медицине сплавы. Является инертным, биосовместимым металлом по отношению к биологической среде.

Детали из сплавов титана переносятся организмом хорошо. Сплавы практически не корродируют в биологических жидкостях и в среде человеческого организма. Для более долгой службы и улучшения физико-химических свойств на поверхность титановых сплавов и титана наносятся различные пленки, в том числе из титансодержащих соединений.

#### **1.4 Шлифование и обезжиривание**

Качество покрытия в большей мере зависит от предварительной подготовки поверхности металла-подложки. Продукты коррозии, жировые пленки, пыль препятствуют равномерному осаждению покрытия и прочному сцеплению их с металлом. Поэтому очистка поверхности металла от загрязнения имеет большое значение. Кроме того, важно выбрать правильную подготовку.

Для подготовки металла проводят его предварительную обработку.

Предварительная обработка металла связана с механическими, термическими и химическими воздействиями, которые приводят к изменениям поверхностного слоя металла.

Механическая обработка поверхности деталей перед осаждением покрытий преследует цель очистить ее от продуктов коррозии, внешних дефектов, уменьшить шероховатость поверхности и придать декоративный блеск.

К механической обработке металла относится шлифование, суть которого состоит в снятии тонкого слоя металла на участках микровыступов. Уменьшение микровыступов происходит за счет срезания их абразивными зернами. Высоты срезания металла примерно составляет от 0,01 до 0,03 мм, однако при использовании более грубого абразива может достигать 0,2 мм и более.

Производится шлифование в основном кругами и лентами, в барабанных и вибрационных установках, полирование так же выполняется кругами и лентами с полировочными пастами.

Наиболее универсальным инструментом являются эластичные круги их войлока, фетра, сукна, кожи и других специальных материалов. В меньшем объеме используются ленты с абразивным слоем.

Абразивным шлифованием можно сгладить грубые неровности и шероховатости, однако таким образом нельзя достигнуть блеска поверхности.

Лучшего сглаживания и блеска поверхности можно добиться только полированием. Этот процесс связан с использованием специальных паст, наносимых на мягкий эластичный круг. В состав паст входят тонкие абразивные порошки, жировые связки и специальные добавки.

Абразивным материалом служат крокус (окись железа), окись хрома, окись кремния, тальк. В качестве связок в пастах используется стеарин, парафин, воск и другие. Наиболее высокими полирующими свойствами характеризуются хромовые пасты, разработанные в Государственным оптическим институтом. Такие пасты получили название – пасты ГОИ. Присутствие в них поверхностно-активных веществ способствует ускорению и повышению качества полирования. Состав паст подбирается индивидуально с учетом полирующего изделия и материала круга, на который наносится паста. А так же важную роль играет на сколько легко паста будет удаляться с изделия.

Поверхность металла под действием окружающей среды и содержащихся в пастах активных компонентов покрывается тонкими солевыми пленками. При полировании происходит весьма незначительный съем металла, который происходит больше не из-за срезания выступающих участков микрорельефа, а за счет перераспределения металла на поверхности и втирания его в участки микровпадин.

И шлифование и полирование проводят на станках, разница лишь в материале обработки. Режим обработки и продолжительность определяется опытным путем.

Следующим этапом предварительной обработки поверхности металла является обезжиривание поверхности, поскольку все предшествующие операции оставляют следы на поверхности в виде различных загрязнений. Обезжиривание необходимо, поскольку инородный слой толщиной даже в тысячные доли микрометра резко снижает прочность сцепления с покрытием, и далее, при увеличении толщины загрязнения, прочность сцепления падает в геометрической прогрессии.

Загрязнения могут быть различными по своей природе и свойствам. Это может быть термическая окалина, сульфидные или окисные пленки, продукты коррозии – такие загрязнения довольно прочно связаны с поверхностью металла силами химического сродства и удаляются только травлением.

Загрязнения в виде жиров, абразивов, остатков паст и эмульсий связаны с металлом адгезионными силами и удаляются в результате обезжиривания.

Жиры практически не растворимы в воде и для удаления их с поверхности металла-подложки необходимо применять специальные реагенты: органические растворители, щелочные растворы, эмульсии. При подготовке титана на данной стадии на поверхности остаются минеральные масла, полировочные пасты удаляются при помощи промывки металла в органических растворителях. Обработка деталей небольших деталей может происходить простым погружением деталей в ванную с органическим раствором, например,

бензол, четыреххлористый углерод, толуол. Так же обработку можно проводить струйным способом и в парах растворителя.

Далее загрязнения, связанные силами химического сродства, необходимо удалить при помощи травления – обработки металла кислотными реагентами с целью очистки поверхности [9].

## **1.5 Травление**

Инородные загрязнения, состоящие в основном из термической окалины и продуктов коррозии появляются на поверхности металла при изготовлении, транспортировке и хранении металлических изделий и полуфабрикатов (ленты, листовой прокат, проволоки). Состав не одинаков по толщине, внешний слой обычно обогащен высшими окислами, а у поверхности в основном находятся низшие оксиды.

Существует три способа травления:

- химическое;
- электрохимическое;
- ионное.

Химическое травление заключается в обработке поверхности металла-подложки в травильном растворе соответствующей концентрации в течении определенного времени и при определенной температуре. Химическое травление производится многократным погружением металла в травильную смесь с последующей промывкой в воде. Может происходить как в жидкой среде – в водных и безводных растворах, расплавах солей и металлов, так и в газовой. Единственное условие, которое должно соблюдаться – достаточная легкость образования и удаления с поверхности продуктов взаимодействия. Химическая обработка заключается в направленном и контролируемом разрушении окалины и металла под действие травильных растворов. Травильные растворы могут быть кислотные или щелочные, так же применяется комбинированный метод.

Электрохимический способ проводится под действием подвода электрического тока к смеси реагентов для травления. Данный способ травления, по сравнению с химическим, уменьшает продолжительность очистки, снижает расход реагентов. Скорость травления не зависит от изменения концентрации в электролите кислоты, как при химическом травлении. К недостаткам электрохимического травления относится необходимость питания ванн электролитическим током. Кроме того, низкая рассеивающая способность электролитов затрудняет травление металла.

Электрохимический способ травления титана не получил широкого применения, применяется для черных металлов и сплавов.

Ионное травление происходит в кристалле, служащем катодом, в тлеющем разряде в вакууме. Удаление вещества с поверхности осуществляется за счет энергии бомбардирующих ионов, например, ионов аргона. В первую очередь вытравливаются участки с нарушенными и ослабленными связями.

Для травления металлов эффективны все способы. Обычно отдают предпочтение химическому травлению благодаря доступности, простоте выполнения, несложному оборудованию. В данной работе будет использоваться химическое травление.

Существует два вида травителей – селективный и полирующий. Селективный травитель – это травитель, в котором самой медленной стадией служит химическая реакция. При этом скорость травления зависит от температуры, от структуры поверхности, от ее ориентации, но не зависит от перемешивания, вязкости. Полирующий травитель заключается в сглаживании шероховатостей, нечувствительности к физическим и химическим неоднородностям поверхности.

Во время травления титана происходит удаление не только ржавчины, но и газонасыщенных слоев. Окалина прочно связана с металлом и обладает стойкостью по отношению к агрессивным средам. Так же при снятии окисной пленки для титана характерно наводороживание поверхности, что в последствии приводит к охрупчиванию материала.

Таким образом, для осуществления кислотного травления необходимо соблюдение ряда условий: кислотный травильный раствор должен достаточно быстро и равномерно растворят титан, удалять окалину и газонасыщенный слой с поверхности титана и не вызывать повышенного наводороживания.

Для удаления термической окалины с поверхности титана и его сплавов типа BT1, BT5Д его обрабатывают в расплаве, содержащем 80 % едкого натра и 20 % азотнокислого натрия при температуре 420-460 °С.

Так же титан и его сплавы растворяются в минеральных кислотах (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) при определенных концентрациях и температурах. Для плавиковой кислоты таких ограничений не имеется, кислота растворяет титан уже при комнатной температуре.

Растворение титана в неокислительных минеральных кислотах сопровождается выделением водорода, то есть происходит наводороживание поверхности металла. Поэтому рассмотрение процесса растворения титана в кислотах невозможно без сопутствующего процесса разряда ионов водорода и его сорбции в металл. Так же титан относится к металлам, склонным к интенсивному поглощению водорода, вследствие которого ухудшаются механические свойства.

Величина и глубина проникновения водорода зависит от многих факторов и в большей мере определяется фазовым составом сплавов.

Поэтому необходим травитель, который будет выполнять функцию полирования, но при том не изменять механические свойства титана.

Этому условию удовлетворяют кислотные растворы, в которые добавляется плавиковая кислота или ее соли. Фторсодержащие добавки ускоряют процесс травления и одновременно снижают содержание водорода. Такой процесс наблюдается при введении плавиковой кислоты, что делает эту добавку наиболее эффективной. Ближе всего к HF подходит фтористый аммоний. Используемая кислота в зависимости от аниона влияет на степень травления. При наличии анионов в растворе наиболее эффективно снимает окалину в присутствии Cl<sup>-</sup>, затем следует SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

В работе процесс травления титана будет происходить в смеси HCl и NH<sub>4</sub>F. Процесс растворения титана протекает постадийно. Предполагается, что на первой стадии титан взаимодействует с NH<sub>4</sub>F и образует неустойчивое промежуточное соединение TiF, которое самопроизвольно с высокой скоростью реагирует дальше с HCl.

Введение в NH<sub>4</sub>F сильной соляной кислоты способствует увеличению работоспособности растворов. При этом образуется плавиковая кислота в результате взаимодействия кислот с солями:



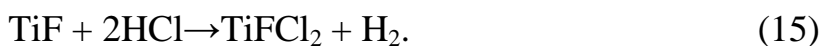
Можно использовать сразу плавиковую кислоту в процессе травления, однако NH<sub>4</sub>F обладает меньшей токсичностью и транспортировка, загрузка в ванну данного реагента будет легче.

Далее происходит взаимодействие титана с HCl и NH<sub>4</sub>F, которое можно разделить на 3 стадии [10]:

1 стадия:



2 стадия:



3 стадия:



Формула TiFCl<sub>2</sub> отвечает одному из возможных соединений, образующихся при растворении. В зависимости от концентрации соляной кислоты могут образовываться как средние, так и кислые соли титана.

При равной концентрации фторида скорости растворения в присутствии соляной кислоты более высокие, а в присутствии серной и азотной близки между собой. Самые низкие значения получены для ортофосфорной кислоты.

Максимальное растворение, очевидно, происходит в момент полного вытеснения плавиковой кислоты из фторида минеральными кислотами.

Требования в отношении шероховатости или чистоты поверхности

оговариваются в стандартах предприятия. Под шероховатостью понимают совокупность неровностей относительно малого шага, образующих рельеф поверхности, рассматриваемых в пределах участка металла определенной длины. Предусмотрено 14 классов шероховатости (чистоты), которые охватывают диапазон высоты неровностей от 320 мкм (1 класс) до 0,05 мкм (14 класс).

Чистоту поверхности контролируют при помощи специальных приборов – микроскопы, микроинтерферометры, профилометры, профилографы и другие. Приборы позволяют визуально и графически определить характеристики шероховатости поверхности. Оценкой качества обработки поверхности металла (деталей) занимаются заводские лаборатории [11].

## **1.6 Аппаратурное оформление травления**

Травление различных полуфабрикатов из титановых сплавов проводится в стационарных ваннах, оборудованных в соответствии с применяемыми составами травильных сред и температурными режимами. Габариты ванн должны соответствовать размерам обрабатываемых изделий. Часто при травлении необходим подогрев (газовый, электрический), который зависит от условий производства и стоимости. Чаще используют газовый подогрев, так как он наиболее экономичный.

В промышленности используют ванны из стали, внутреннюю поверхность которых облицовывают химически стойкими материалами, например, кислотостойкими пластиками или графитовыми блоками. Облицовочным материалом служат графитовые блоки, винипласт и другие. Все ванны должны быть снабжены бортовой вентиляцией и иметь крышки.

Травление поверхностей изделий из цветных металлов и их сплавов осуществляют в алюминиевых или керамических ваннах. Ванны регулярно очищают от загрязнений.



Спуск отработанного травильного раствора в сточные канализационные трубопроводы без предварительной нейтрализации не допускается. Нейтрализацию остатков растворов осуществляют непосредственно в ванне добавлением гашеной извести, после отстоя жидкость спускают в канализацию, а остатки (шлам) выгребают лопатой и складывают в ящики.

Для загрузки изделий для ванн травления изготавливают корзины различной конструкции. На рисунке 1 приведена схема травильной ванны.

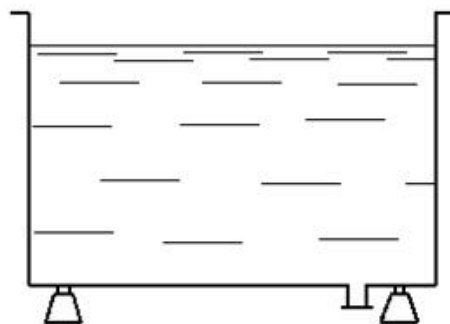


Рисунок 1 – Схема травильной ванны

Процессы травления бывают периодическими и непрерывными. В периодическом процессе после заданного времени из ванны удаляют травильный раствор и вместо него заливают свежий раствор. Недостаток периодического – ухудшение условий травления, так как происходит изменение химического состава. Это приводит к замедлению процесса травления. Это неблагоприятное явление можно нейтрализовать добавлением в травильный раствор определенного количества свежей кислоты или повышением температуры смеси, то есть инициировать реакцию.

Так же для травления титана применяют цилиндрические реактора из сталей или пластмасс с коническими или эллиптическими днищами, футерованные изнутри резиной и снабженные мешалками различных конструкций и назначений.

В больших травильных отделениях используют трехванную систему с противотоком травильного раствора, которая приведена на рисунке 2.

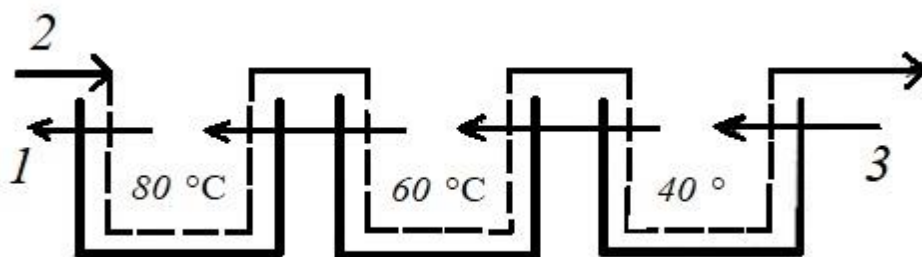


Рисунок 2 – Травление в ванне с противоточной подачей травильного раствора:

1 – отработанный травильный раствор; 2 – травимый материал; 3 – свежий травильный раствор

Указанная система позволяет перемещать обрабатываемый материал с постоянной скоростью благодаря поддержанию в каждой ванне почти одинаковых условий травления.

Для травления мелких деталей применяют сетчатые корзины или лотки из алюминия, латуни, низкоуглеродистой и нержавеющей стали и других материалов. Используемые корзины и лотки представлены на рисунке 3.

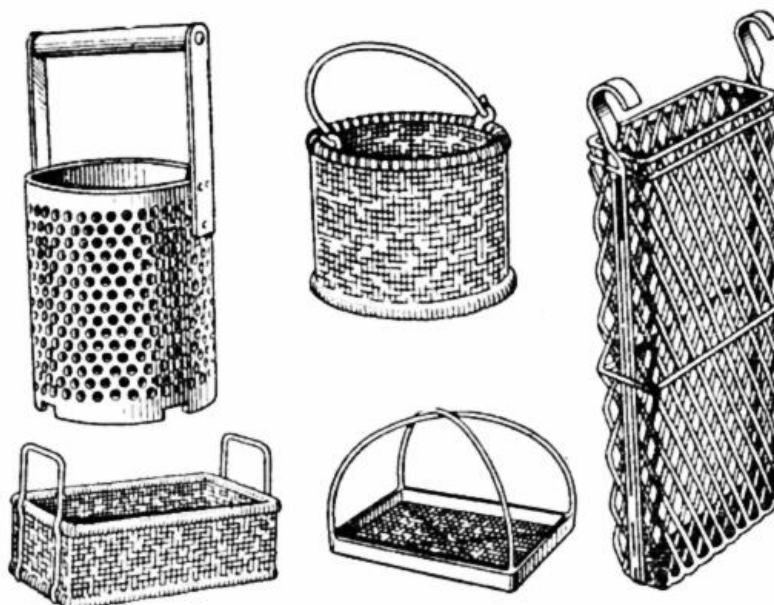


Рисунок 3 – Корзины и лотки для травления

После травления детали подвергают сушке в сушильных камерах. Температура подогрева 100 °C [10, 11].

## 1.7 Покрытия

Одним из способов повышения прочности соединения костной ткани с имплантатом является нанесение на него покрытий, состоящих из родственных организму материалов. Биопокрытия на медицинских изделиях типа стентов, функционирующих в живых тканях, предполагают повышение уровня их адаптации к окружающим условиям. Тканевый состав кости и биологические жидкости человека имеют сложное строение и структуру. Для улучшения адаптации прилегающих биологических тканей стенок сосуда к имплантации стента и увеличению его гемосовместимости, на поверхность стента наносят тонкоплёночные покрытия на основе оксидов и нитридов титана [12].

Неорганические соединения, используемые в качестве биопокрытия, обусловлены в первую очередь образованием на его поверхности оксидной пленки. Известно, что жидкая среда организма человека содержит агрессивные ионы и прочный слой покрытия на поверхности материала должен обеспечивать биологическую совместимость имплантатов. Оксидное покрытие наносится на металлические имплантаты, стенты и катетеры из нержавеющей стали, нитинола, титана. Покрытие повышает их коррозионную стойкость и химическую инертность, биосовместимость [13].

Так же встречаются работы по модификации диоксида титана до оксинитрида титана с целью придания изделиям необходимых свойств и расширения области применения покрытий. Так же создают покрытия, способные выделять NO.

Оксид азота может эффективно препятствовать тромбозу кровеносных сосудов. Кроме этого NO ускоряет заживление ран и восстановление после хирургических операций. Необходимость в оксиде азота растет с возрастом, т.к. естественное производство NO в организме уменьшается [14].

## 1.8 Нанесение покрытий

Разработка возможных способов напыления металлов имеет свое начало с 40-х годов прошлого века, развитие их можно проследить по рисунку 4. Модернизация способов имеет большое значение в современном материаловедении.



Рисунок 4 – Диаграмма модернизации способов напыления

Формирование биоактивных свойств материалов достигается за счет создания их определенного химического состава, молекулярного строения и фазово-структурного состояния [15].

Основные методы напыления покрытий:

- вакуумно-конденсационный;
- газотермическое напыление;
- способ плазменно-дугового напыления;
- МИП-метод;
- метод высокочастотного магнетронного распыления;
- метод магнетронного реактивного напыления;
- электрохимический метод.

Для наших покрытий был использован метод реактивного магнетронного напыления.

Метод предусматривает использование химически активных газов, способных взаимодействовать с материалом распыляемой мишени для установленного изменения состава формируемых плёнок. Вероятность образования химических соединений в процессе переноса распылённого материала к мишени значительно мала из-за низкой плотности потока распылённого материала, а также относительно низкой плотности молекул реактивного газа. Химические реакции в большинстве случаев протекают непосредственно на поверхности конденсации. Стехиометрия получаемых плёнок обуславливается относительной концентрацией реактивного газа совместно с инертным газом, а также от температуры подложки [16].

## **2     Объект и методы исследования**

### **2.1   Объект исследования**

Исследовался процесс травления титана и покрытия на его основе – TiON.

Исходные образцы – пластины из титана марки BT1-0 размеров 10x10x1 мм с нанесенными с двух сторон методом реактивного магнетронного распыления пленками TiON.

В титане марки BT1-0 так же присутствуют примеси железа – до 0,18 %, кремния – до 0,1 %, кислорода – до 0,12 %, углерода – до 0,07 %, азота – до 0,04 % и водорода – до 0,01 %.

Для травления титана была выбрана смесь кислот  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{HCl}$ .

Для травления оксинитридных покрытий выбраны  $\text{NaCl}$  и  $\text{HCl}$ , раствор Рингера как основные плазмозаменяющие растворы, а так же раствор мочевины и уксусной кислоты.

Используемые реагенты: соляная кислота (ГОСТ 3118-77), хлорид натрия (ГОСТ 4233-77), фторид аммония (ГОСТ 20848-75), вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72).

### **2.2   Описание экспериментальных установок**

Экспериментальная установка состоит из емкостей, в которых находится травитель. Образцы титана сплава BT1-0 с покрытием из оксинитрида титана помещаются в травильный раствор. В зависимости от условий проведения опытов:

- для динамических условий – емкости размещаются на перемешивающую платформу;
- для статических условий платформа не используется, образцы просто стоят в темном помещении.

Экспериментальная установка травления оксинитридных покрытий на основе титана представлена на рисунке 5.



Рисунок 5 – Установка для проведения испытания

### 2.3 Методики проведения исследований

Образцы покрытий выдерживались в модельных растворах – раствор Рингера и мочевины 38 дней. Образцы с соотношением O/N=1/3 находились в разных условиях – часть из них находилась на перемешивающей платформе.

Так же в другой серии экспериментов образцы находились в растворах Рингера, соляной и уксусной кислоты, мочевины так же в течении 38 суток.

Далее по истечению заданного времени образцы вынимались, обмывались водой для очистки от продуктов реакции, высушивались путем погружения в этиловый спирт.

После образцы взвешивались, а раствор анализировался на предмет обнаружения элементов покрытия. Так же отслеживалось изменение массы образцов.

Согласно ГОСТ Р ИСО 10993-12-2009, объем травителя для изделий площадью  $1 \text{ см}^2$ , которые могут использоваться в медицине, составляет 4 мл.

## 2.4 Приборы и методы анализа

В этом разделе описываются методы исследования тонких пленок TiON. Различными современными количественными и качественными методами были изучены морфология, структура, поверхность, растворимость, термостабильность пленок.

В экспериментах использовались:

- перемешивающая платформа;
- лабораторные весы CAS CAUW-120D для взвешивания образцов до/после травления;
- таймер.

### 2.4.1 Исследование морфологии и состава пленок

Используемые виды анализа:

#### 1. Инфракрасная спектроскопия.

Для выявления молекулярных связей, присутствующих в модельных растворах с выдержанными образцами и Ti–O–N плёнках на твердых носителях применяли метод инфракрасной спектроскопии. Для обнаружения связи N–O использовался эталон сравнения – соединение с нитрогруппой нитропруссид натрия, кристаллогидрат  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (соль и водный раствор) [17].

Колебательные спектры молекул связаны с переходами между колебательными энергетическими состояниями, т.е. колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений. Любая молекула имеет свой, только ей присущий колебательный спектр, состоящий из набора полос разной частоты и интенсивности. Это условие составляет основу этого метода. Метод позволяет установить характер атомных группировок, их содержание, а так же природу химической связи, изучить кинетику химических реакций, выяснить природу



водородных связей и др. Достоинством метода является то, что он допускает исследование практически любого неорганического или органического вещества в любом агрегатном состоянии – газе, жидкости, растворах, кристаллах или аморфной фазе.

Для проведения как качественного, так и количественного анализа по ИК–спектрам необходимо иметь спектры чистых компонентов. При сравнении спектра со спектром вещества, присутствие которого предполагается, находят в спектре смеси все полосы поглощения эталонного вещества. Если спектр анализируемого образца содержит все полосы поглощения эталонного вещества, можно полагать, что вещество действительно содержится в образце.

В настоящее время имеются атласы и автоматизированные картотеки спектров, с помощью которых можно отождествить любое соединение, если оно было раньше известно и для него получен колебательный спектр.

В данной работе спектры были получены на ИК-спектрометре Nicolet 5700 (Thermo Scientific) с Фурье преобразованием в диапазоне  $(400-4000) \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  [18].

Для изучения структурных изменений и фазовых переходов при длительном контакте с биологическими жидкостями, образцы подвергались длительному взаимодействию с физиологическим раствором, который имитирует приблизительный состав крови живого организма. Требуемый объем раствора NaCl (4 мл) определяли в соответствии с ISO 10993-12 [19]. Через 600 суток образцы были изъяты из раствора.

Твердую пробу материала (образец пленки оксинитрида титана, нанесенный на KBr), а так же эталон сравнения растирали в яшмовой ступке с бромидом калия в соотношении 1:100 до образования однородной массы (метод прессования таблеток) и снимали спектр поглощения образца. KBr не поглощает ИК излучение в широком диапазоне длин волн 250-2500 нм, что позволяет использовать его в качестве подложки для данного метода. Идентификацию полос поглощения производили по таблицам характеристических частот на основании литературных и справочных данных

[20, 21]. Для анализа жидкой фазы применялся метод жидкой пленки, при котором капля вещества помещалась на плоскую стеклянную поверхность, а затем «вытиралась» солевой пластинкой [22]. Так же методом ИК-спектроскопии были изучены спектры поглощения спиртового раствора NaCl (0,9 %) после контакта с образцом пленки, нанесенной на кристалл NaCl (эксперимент был воспроизведен), что было необходимо для минимизации перекрывания полос поглощения воды в спектре. Для обнаружения связи N–O использовался эталон сравнения – соединение с нитро-группой нитропруссид натрия, кристаллогидрат  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (соль и водный раствор).

## 2. Рентгенофлуоресцентный анализ.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа основан на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элемента в образце. При облучении образца мощным потоком излучения рентгеновской трубки возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, которое пропорционально их концентрации в образце. Спектры флуоресценции возбуждаются излучением трубок с анодом из материала, испускающего характеристическое излучение на длине волны, меньшей длины волны края поглощения определяемого элемента. Обычно аноды рентгеновских трубок имеют вольфрамовую мишень, являющуюся источником возбуждающего излучения. Через окошко этих трубок выходит широкий пучок рентгеновского излучения, который направляется на образец, имеющий площадь в несколько квадратных сантиметров. Целью расшифровки спектра РФЛА является установление элементного состава образца. Идентификация элементов основана на соответствии энергии спектральных линий характеристического излучения элемента и их относительных интенсивностей с табличными величинами [23].

В данной работе РФЛА был сделан на системе Thermo Electron QUANT'X (ТПУ, ОЯТЦ). Это компактный энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор (EDXRF). Прибор использует рентгеносную трубку и твердотельный детектор для одновременного

спектроскопического анализа элементов от натрия до урана в концентрации от нескольких ppm до 100 %. Управление и анализ данных осуществляется через подсоединенный к анализатору компьютер. Методом РФЛА исследованы образцы покрытий Ti–O–N нанесенных на подложки и растворы с выдержанными образцами с различными временными интервалами.

Экспериментальные образцы подвергались растворению в физиологическом растворе ( $\text{pH} = 7$ ) в течение 30 суток. Условия выбора объема раствора в зависимости от площади образца определялись согласно рекомендациям ISO 10993-1. При максимальной временной выдержке образцов кислотность растворителя изменилась ( $\text{pH} = 6$ ). Далее образцы вынимали, раствор отфильтровывали через фильтр «синяя лента» и анализировали в вакууме на предмет обнаружения элементов покрытия. Контролем служил образец с покрытием, не погруженный в раствор.

### 3. Электрохимический анализ

Оценка коррозионной стойкости по стационарному потенциалу (потенциалу коррозии  $E_k$ ) и по скорости его установления. Быстрое установление электроположительного значения потенциала коррозии свидетельствует о хорошей пассивации металла (самопассивация), что предполагает высокую коррозионную стойкость. Потенциал коррозии отражает состояние поверхности и связан с током обмена на границе металл-раствор. Но этот метод не позволяет оценить скорость коррозии, хотя дает возможность сравнивать металлы друг с другом в разных условиях [24].

Потенциостатический метод является одним из самых быстрых и надежных способов определения скорости коррозии металла. В основе потенциостатического метода определения скорости коррозии лежит зависимость скорости анодного растворения металла от потенциала поверхности.

В результате потенциостатических исследований получают зависимость величины поляризующего тока от потенциала металла электрода (поляризационные кривые) в средах определенного химического состава. По

поляризационным кривым можно определить скорость коррозии поверхности металла вблизи потенциала коррозии, установить факторы, лимитирующие коррозионный процесс и др. Метод позволяет по поляризационным кривым, снятым в условиях, приближенным к работе промышленного оборудования, и потенциалу металла, замеренному на поверхности оборудования, определить скорость коррозии оборудования в реальных условиях эксплуатации. Для металла, подверженного питтинговой коррозии, потенциостатический метод позволяет установить потенциалы питтингообразования и репассивации (потенциал, при котором процесс питтингообразования подавляется), что имеет большое практическое значение [25]. Измерения производятся на потенциостатах П-5827 и ПИ-50-1.

Потенциостат обеспечивает регулирование (поддержание) заданного потенциала исследуемого (рабочего) электрода. Регулирование потенциала рабочего электрода осуществляется путем автоматического изменения выходного тока потенциостата; регулирование тока поляризации в цепи рабочего электрода – путем автоматического изменения выходного напряжения потенциостата.

Потенциостат типа ПИ-50-1 представляет собой настольный прибор, состоящий из базового блока, двухкоординатного регистрирующего прибора, электрохимической ячейки с магнитной мешалкой, эквивалента ячейки и выносного входного электрометрического усилителя, выполненного в виде щупа. Максимальное выходное напряжение в статическом режиме от  $-50$  до  $+50$  В. Максимальный выходной ток в статическом режиме  $\pm 1$  А. Максимальный выходной ток в импульсе  $\pm 6$  А. Диапазон потенциостатирования от  $-8$  до  $+8$  В. Погрешность установки потенциала  $\pm(1 + 0,001)$  мВ. Погрешность регулирования потенциала  $\pm 0,5$  мВ. Время переходного процесса установления потенциала до вхождения в зону  $0,9-1,1$  установившегося значения скачка потенциала  $1$  мкс.

В данной работе электрохимический анализ был сделан при помощи потенциостата ПИ-50-1, предназначенного для исследования быстро

протекающих электрохимических процессов на границе электрод-электролит. Прибор работает при температуре окружающего воздуха от +10 до +35 °С.

Коррозионно-электрохимическое поведение пленок Ti–O–N изучалось физиологическом растворе. Кривые поляризации были получены на потенциостате РИ-50-1 со скоростью развертки потенциала 2 мВ/сек по методике, описанной в работе [26, 27], электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод.

Оксинитридные покрытия с различными соотношениями N/O осаждались на поверхности титана магнетронным распылением. Образец 1 – N/O, образец 2 – 3N/O. Далее образцы выдерживались в физиологическом растворе в течении 30 суток. Перед напылением образцы полировали, промывали спиртом и сушили.

#### **2.4.2 Исследования коррозионных свойств оксинитридных пленок титана гравиметрическим и макроскопическим анализом**

В соответствии с ГОСТ 9.908-85 коррозию и коррозионную стойкость металлов и сплавов принято оценивать такими показателями, как потеря массы на единицу площади поверхности образца, степень поражения поверхности, глубина проникновения коррозии, глубина трещин и другими. На практике традиционно применяют скоростные показатели, основными из которых являются: скорость коррозии, выраженная в виде показателя  $K$  ( $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$ ), характеризующего скорость потери массы металла за время испытаний, и скорость проникновения коррозии  $\Pi$  (мм/год). Показатели  $K$  и  $\Pi$  связаны между собой выражением [28]:

$$\Pi = 8,76 K/\rho, \quad (4)$$

где  $\rho$  – плотность металла,  $\text{г/см}^3$ .

Для электрохимической коррозии допускается применение токового показателя коррозии:

$$i = \frac{I}{S}, \quad (5)$$

где  $S$  – площадь корродирующей поверхности металла,  $\text{м}^2$ ,

$I$  – сила коррозионного тока, А.

Выбор метода испытаний определяется функциональным назначением медицинского изделия. В работе использовались методы прямого и косвенного исследования коррозионных процессов. Прямые методы: макроанализ и гравиметрический. Косвенные исследования: электрохимические и оптические методы. Так же приборный метод – потенциостатический.

## **5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

### **5.1 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения**

Необходимо регулярно проводить детальный анализ конкурирующих методов и способов исследования покрытий, существующих на рынке, для внесения коррективов в исследования. Проводится это с целью успешного противостояния соперникам.

Анализ поможет провести оценку эффективности научного исследования с точки зрения ресурсосбережения и ресурсоэффективности, а так же запланировать действия по повышению эффективности.

Наше исследование образцов аналитическими методами *in vitro* с использованием модельных биологических жидкости мы будем сравнивать с исследованиями *in vivo* на лабораторных животных.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i, \quad (36)$$

где  $K$  – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

$B_i$  – вес показателя (в долях единицы);

$B_i$  – балл  $i$ -го показателя.

Для оценки использовалась оценочная карта, представленная в виде таблицы 13, где  $\Phi$  – это наш метод исследования, а  $K_1$  – конкурентный метод [36].

Наиболее оптимальными критериями сравнения исследований в нашем случае являются: производительность, энергоэкономичность, эксплуатация, стоимость, специальные условия.

Таблица 13 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы		Конкурентоспособность	
		Б <sub>ф</sub>	Б <sub>кл</sub>	К <sub>ф</sub>	К <sub>кл</sub>
1	2	3	4	5	6
Технические критерии оценки ресурсоэффективности					
1. Повышение производительности труда	0,1	5	3	0,5	0,3
2. Энергоэкономичность	0,4	5	4	2	1,6
3. Простота эксплуатации	0,2	5	1	1	0,2
Экономические критерии оценки эффективности					
1. Цена	0,2	4	2	0,8	0,4
2. Специальные условия труда	0,1	5	2	0,5	0,2
Итого	1	24	12	4,8	2,7

Таким образом, мы видим, что нам метод исследования является более производительным, поскольку нет необходимости привлекать живые организмы, оперировать их и проводить наблюдения за ними, а необходимо лишь подбирать необходимые растворы с заданными концентрациями и травить в статических или динамических условиях.

Энергоэкономичность заключается в отсутствии большого потребления энергии, поскольку никакие электроустановки не требуются. В исследованиях *in vivo* так же не требуется много энергии, однако для содержания животных необходимо правильное освещение и вентиляция.

Простота эксплуатации заключается в отсутствии необходимости оперирования животных.

Благодаря недорогой стоимости кислот и отсутствию необходимости содержать и кормить животных, ценовая политика нашего исследования более выгодна.



В исследованиях *in vivo* необходимо получать лицензии и разрешения на исследования на животных, необходимости в этом при нашем исследовании нет.

## **5.2 SWOT-анализ**

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта [37].

SWOT-анализ применяют для того, чтобы перед организацией или менеджером проекта появилась отчетливая картина, состоящая из лучшей возможной информации и данных, а также сложилось понимание внешних сил, тенденций и подводных камней. Эти дополнительные сведения затем используются для того, чтобы сделать осознанный выбор относительно областей широкого спектра действия, который учитывает конкурентное и коммерческое преимущества проекта и увеличивает вероятность достижения его целей и задач.

В анализе необходимо рассмотреть сильные и слабые стороны проекта, а так же его возможности и угрозы. На основании этих данных разработать рекомендации по улучшению проекта и борьбе с недостатками.

SWOT-анализ работы представлен в таблице приложения В.

В данной таблице представлены результаты сравнения сильных и слабых сторон работы с возможностью и угрозами для реализации, которые могут появиться или появились в его внешней или внутренней среде. В ходе чего определили, что для повышения работы участка нужно:

1. Стать основным поставщиком специалистов в данной отрасли;
2. Улучшить методику проведения анализа;
3. Продвигать продукции на акцентировании достоинств;

4. Доработать проект в области точности и повторяемости результатов;
5. Усилить конкуренцию посредством большего охвата рынка;
6. Снизить цены за счет увеличения объема исследований.

### 5.3 Инициация проекта

В рамках процесса инициации определяются изначальные цели и содержание работы, а так же рассчитываются финансовые ресурсы. Определяются заинтересованные стороны работы. Все это содержится в уставе проекта [38].

Заинтересованные стороны представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Медицинские организации	Нахождение наиболее оптимального состава покрытий
Другие институты	Простота исследований и применимость для других видов исследований

В таблице 15 представлена информация о целях проекта и критериях достижения целей.

Таблица 15 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Исследовать коррозионные свойства покрытия из оксинитрида титана на титановой подложке
Ожидаемые результаты проекта:	Нахождение оптимального состава покрытия и определение коррозионностойкости

Продолжение таблицы 15

Критерии приемки результата проекта:	Состав покрытия должен соответствовать стойким материалам
Требования к результату проекта:	Требование:
	Простота исполнения
	Невысокая стоимость
	Повторяемость результатов
	Научное обоснование полученных данных

Далее рассмотрим организационную структуру проекта, которая включает в себя информацию об участниках проекта и их роли в нем. Данные представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудовые затраты, час.
1	Ефимова Елена Вячеславовна, ТПУ, студент	Исполнитель проекта	Подбор растворов, проведение экспериментов, анализ полученных данных	230
2	Леонова Лилия Александровна, ТПУ, доцент	Руководитель проекта	Финансирование, подбор литературы, консультирование по полученным данным	60
3	Бойцова Елена Львовна, ТПУ, старший преподаватель	Исполнитель проекта	Нанесение покрытий, проведение исследований	60
ИТОГО:				350

Рассмотрим бюджет научного исследования. В бюджет входит стоимость всего сырья, использовавшегося в процессе исследований, заработные платы участников проекта, стоимость проведения анализов в сторонних организациях [39]. Данные представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Статьи произведенных затрат на исследование

Вид работ	Статья расходов	Стоимость
Сырье, материалы	Титановые подложки	3000
	Реактивы	1711
	Вода	1280
	Пробирки	750
	Пинцет	1060
	Автоматическая пипетка	900
	Наконечники на пипетку	100
Специальное оборудование для научных работ	Весы лабораторные	10000
	Перемешивающая платформа	1500
Основная заработная плата	Руководителя	17273,59
	Исполнителей	34233,92
Сторонние услуги	Нанесение покрытий	18000
	Анализы	13200
	Интернет	200
Итого стоимость		95905,4

Отдельный расчет стоимости материалов, сырья и используемой лабораторной посуды, с учетом транспортно-заготовительных расходов, представлен в таблице 18.

Таблица 18 – Сырье, материалы использующиеся в проекте

Наименование	Марка, размер	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Титан	BT1-0, 2x2 см	30 шт	100 руб./шт	3000
Вода	Дистиллированная	80 л	16 руб./л	1280
Пробирки	Медицинские	50 шт	15 руб./шт	750

Продолжение таблицы 18

Пинцет	Стальной	2 шт	530 руб./шт	1060
HCl	ГОСТ 3118-77, ХЧ	10 кг	30 руб./кг	300
CH <sub>3</sub> COOH	ГОСТ 61-75, ХЧ	8 кг	77 руб./кг	616
NaCl	ГОСТ 4233-77, ХЧ	1 кг	120 руб./кг	120
KCl	ГОСТ 4234-77, ХЧ	1 кг	223 руб./кг	223
Мочевина	ГОСТ 6691-77, ЧДА	2 кг	226 руб./кг	452
Всего за материалы				7801
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				390,05
Итого по статье				8191,05

Для расчета заработной платы необходимо посчитать основную и дополнительную заработную плату по формуле:

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (37)$$

где  $Z_{осн}$  – основная заработная плата;

$Z_{доп}$  – дополнительная заработная плата.

Для расчета основной заработной платы необходимо использовать формулу:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (38)$$

где  $T_p$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{дн}$  – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная зарплата:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (39)$$

где  $Z_m$  – месячный должностной оклад работника, руб.;

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года;

$F_d$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

При 5-дневной неделе и отпуске 24 дня  $M=11,2$  месяца. Для данного расчета необходимо подсчитать действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала. Сделаем это при помощи таблицы 19.

Таблица 19 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Исполнитель
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	104	104
- праздничные дни	12	12
Потери рабочего времени		
- отпуск	24	24
- невыходы по болезни	12	12
Действительный годовой фонд рабочего времени	213	213

Таким образом  $F_d=213$  дней. Месячный оклад работника рассчитывается по формуле:

$$Z_m = Z_b \cdot (k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (40)$$

где  $Z_b$  – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$  – премиальный коэффициент;

$k_d$  – коэффициент доплат и надбавок;

$k_p$  – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчет приводится в таблице 20.

Таблица 20 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	$Z_b$ , руб.	$k_p$	$Z_m$ , руб.	$Z_{дн}$ , руб.	$T_p$ , раб. час	$Z_{осн}$ , руб.
Руководитель (доцент, к.т.н.)	33693	1,3	43800,9	2303,14	60	17273,59
Исполнитель (старший преподаватель)	28852	1,3	37507,6	1972,23	60	14791,73
Исполнитель	9893	1,3	12860,9	676,25	230	19442,19

Оплата работ, выполняемых сторонними организациями включает в себя услуги по напылению покрытий и анализируванию полученных образцов. Расчет представлен в таблице 21.

Таблица 21 – Работы сторонних организаций

№ п/п	Вид работ	Количество	Цена	Сумма, руб.
1	Напыление покрытий	60	300 руб./шт	18000
2	Ик-анализ	5	1500 руб./шт	7500
3	РФЛА	2	2000 руб./шт	4000
4	Электростатический анализ	1	1700 руб./шт	1700
5	Интернет	400	0,5 руб./час	200
Итого				31400

#### 5.4 Заключение по разделу

Итого затраты на проведение исследований составляют 95905,4 руб./год и включают в себя условно-переменные и условно-постоянные затраты.

Данная разработка является ресурсосберегающей и ресурсоэффективной, не наносит вред окружающей среде и является безопаснее существующих аналогов.

Разработка рассчитана как на бюджетное, так и на коммерческое финансирование.

## **7 Автоматизация процесса**

В химической промышленности комплексной механизации и автоматизации уделяется большое внимание. Это объясняется сложностью и высокой скоростью протекания технологических процессов, а также чувствительностью их к нарушению режима работы, вредностью условий работы, взрыво- и пожароопасностью перерабатываемых и получаемых веществ и т.д.

При автоматизации химико-технологических процессов техническое оборудование оснащается приборами, регуляторами, управляющими машинами и другими устройствами. Для этого тщательно изучается технологический процесс, выявляются величины, влияющие на его протекание.

В данном разделе разработана схема автоматизации процесса травления титана. Процесс состоит из следующих стадий: обезжиривание, промывка, травление, промывка, сушка.

### **7.1 Описание функциональной схемы автоматизации**

Функциональная схема автоматизации данной работы приведена в приложении Д.

Процесс травления начинается с обезжиривание поверхности титановых образцов в аппарате А1. Из емкости Е1 четыреххлористый углерод ( $\text{CCl}_4$ ) подается в аппарат А1, расход вещества ( $\text{CCl}_4$ ) регистрируется расходомером (позиция 2). Емкость Е1 с  $\text{CCl}_4$  оснащена уровнемером (позиция 1). Процесс обезжиривания протекает в течение 10 минут и проходит при нагревании до  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  (позиция 5) при помощи ТЭНов, температура контролируется термопарой (позиция 4).

Во время процесса обезжиривания пары  $\text{CCl}_4$  направляются теплообменник Т1, где конденсируются и направляются в емкость Е1 с  $\text{CCl}_4$ . Подача воды в теплообменник через нанос (позиция 10) регулирует



температуру в теплообменнике (позиция 9). Использованный жидкий четыреххлористый углерод из аппарата А1 перекачивается насосом в слив органических веществ и отправляется в другой цех для перегонки.

По окончании кипячения титановые образцы переносятся вручную в аппарат А2. В аппарате А2 проходит промывка титановых образцов проточной водой следующим образом: аппарат А2 при помощи насоса (позиция 20) заполняется водой, уровень контролируется уровнемером (позиция 21). При достижении воды верхнего уровня – вода сливается.

. Травильный раствор для травления титана в аппарате А2 готовится в емкости Е4, куда поступает соляная кислота из бункера Е2 и фторид аммония из бункера Е3 с заданным соотношением в соответствии с расчетной концентрацией. Расход реагентов регулируется контуром (позиции 13, 14, 15), а уровни контролируются сигнализаторами уровня (позиции 12, 16). Емкость Е4 оснащена уровнемером (позиция 17).

Из емкости Е4 в аппарат А2 поступает готовый травильный раствор. Проходит процесс травления в течение 10 минут. После травления раствор сливают в слив неорганических веществ.

Далее в аппарате А2 проходит промывка проточной водой. Вода подается при помощи насоса (позиция 20). По окончании процесса промывки титановые образцы направляются в аппарат А3, а использованная вода направляется в неорганический слив.

В аппарате А3 проходит процесс сушки. Для этого из емкости Е5 изопропиловый спирт ( $C_3H_8O$ ) поступает в аппарат А3 и его количество. Емкость Е5 с  $C_3H_8O$  снабжена уровнемером (позиция 23). Процесс сушки проходит при нагревании до  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  (позиция 27) при помощи ТЭНов, температура контролируется термопарой (позиция 26).

Образующиеся при сушке пары спирта направляются в теплообменник Т2 для конденсации. Подача воды в теплообменник через насос (позиция 32) регулирует температуру (позиция 31). После конденсации спирт направляется в

бункер с  $C_3H_8O$ . Оставшийся раствор в аппарате А3 перекачивается насосом в неорганический слив. Аппарат А3 снабжен уровнемером (позиция 28).

По окончании кипячения готовые титановые образцы направляются на контроль качества.

## **7.2 Перечни технологических параметров, подлежащих контролю, регулированию, сигнализации**

1. Контролю подлежат следующие параметры:
  - уровень в емкости с  $CCl_4$  – 1;
  - уровень в емкости с  $HCl$  – 12;
  - уровень в емкости с  $NH_4F$  – 16;
  - уровень в емкости с  $C_3H_8O$  – 23;
  - уровень в емкости смешения  $HCl$  и  $NH_4F$  – 17;
  - уровень в аппаратах, в которых проходят технологических процессы (А1, А2, А3) – 6, 21, 28;
  - суммарный расход  $CCl_4$  – 2;
  - расход  $CCl_4$  после обезжиривания – 7;
  - расход  $CCl_4$  регенерированного – 11;
  - расход  $HCl$  – 13;
  - расход  $NH_4F$  – 14;
  - расход продукта смешения  $HCl$  и  $NH_4F$  – 18;
  - расход  $H_2O$  – 19;
  - суммарный расход  $C_3H_8O$  – 24;
  - расход  $C_3H_8O$  после сушки – 29;
  - расход  $C_3H_8O$  регенерированного – 33;
  - температура протекания процесса в аппарате А1 и А3 – 4, 26;
  - температура воды в теплообменниках Т1 и Т2 – 9, 31.

2. Регулированию подлежат:
  - температура протекания процесса в аппарате А1 и А3 – 5, 27;
  - температура в теплообменниках Т1 и Т2 – 10, 32;
  - суммарный расход  $\text{CCl}_4$  – 2;
  - расход  $\text{CCl}_4$  после обезжиривания – 7;
  - расход  $\text{HCl}$  – 13;
  - расход  $\text{NH}_4\text{F}$  – 14;
  - расход продукта смешения  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  – 18;
  - расход  $\text{H}_2\text{O}$  – 19;
  - суммарный расход  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  – 24;
  - расход  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  после сушки – 29;
3. Сигнализации подлежат следующие параметры:
  - уровень в аппаратах и емкостях – 1, 6, 12, 16, 17, 21, 23, 28.

### **7.3 Подбор контрольно-измерительных приборов**

#### **1. Температура**

Для измерения температуры выбраны термометры сопротивления. Необходимый диапазон измеряемых температур не превышает  $+95\text{ }^\circ\text{C}$ , поэтому выбираем компактный термометр Easytemp® TMR31 [54], который подходит для всех позиций – 4, 9, 26, 31.

Компактный термометр, предназначенный для измерения температуры от  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  до  $+150\text{ }^\circ\text{C}$ , выходной сигнал 4 – 20 мА, короткое время отклика. Погрешность  $\pm 0,1\%$ . Максимальное рабочее давление при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ : 100 бар.

#### **2. Расход**

Необходимо измерение расхода как жидких, так и газообразных сред с температурой не более  $+150\text{ }^\circ\text{C}$ , для чего был выбран электромагнитный расходомер OPTIFLUX 4300 [55]. Расход жидкости во всех трубопроводах данной схемы не превышает  $20\text{ м}^3/\text{ч}$ .

Электромагнитный расходомер для жидких сред. Точность измерений  $\pm 0,2 \%$ . Температура до  $+ 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$  и давление до 1500 бар.

Широкий динамический диапазон измерения расхода в обоих направлениях.

Футеровка из ПТФЭ, ПФА, ЭТФЭ, твёрдой резины, мягкой резины или полиуретана. Высокая точность:  $\pm 0,5 \%$  расхода. Диапазон измерения от 0,2 до  $200 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Данный датчик подойдет для всех позиций, измеряющих расход: 2, 7, 11, 13, 14, 18, 19, 24, 29, 33.

### **3. Уровень**

Необходим контроль и сигнализация уровня только жидких сред с невысокой температурой (до  $+ 95 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), для чего был выбран датчик уровня поплавкового типа Liquifloat FTS20 фирмы – «Эндресс+Хаузер» [54], который может измерять уровень на всех позициях: – 1, 6, 12, 16, 17, 21, 23, 28.

Данный датчик может использоваться в резервуарах и сосудах для защиты от перелива или защиты насоса. Различные материалы датчика/кабеля позволяют использовать этот датчик в агрессивных средах. Температура среды: от  $- 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+ 85 \text{ }^{\circ}\text{C}$  и давление в аппарате до 3 бар.

## **7.4 Заключение по разделу**

При проектировании системы автоматического регулирования для процесса травления титана были определены параметры технологического процесса, подлежащие контролю, регулированию, сигнализации.

Для данного процесса была разработана функциональная схема автоматизации, подобраны первичные преобразователи для проведения процесса.

Автоматизация данного процесса позволяет уменьшить количество обслуживающего персонала, что в свою очередь, приведет к снижению себестоимости готовой продукции.

## Список публикаций студента

1. Goreninsky S.I., Stankevich K.S., Efimova E.V., Danilenko N.V., Tverdokhlebov S.I., Filimonov V.D. New preparation method of PLA-based biomaterials containing molecular iodine layer on their surface // Recent advances on Mathematical Models for Engineering Science : Proceedings of the 12th International Conference on Mathematical Biology and Ecology, East Lansing, 2015. – Greece: WSEAS Press, 2015. – 25-30 p.
2. Ефимова Е. В. , Леонова (Филатова) Л. А. , Бойцова Е. Л. TiNxOy покрытия хирургических стентов // Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений: сборник тезисов II Всероссийской молодежной конференции, 2017. – Уфа: БашГУ, 2017. – 169-170 с.
3. Ефимова Е. В. , Леонова (Филатова) Л. А. , Бойцова Е. Л. Изучение скорости растворения покрытий TiON в модельных биологических жидкостях // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, 2017. – Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – 360-361 с.
4. Ефимова Е. В. , Леонова (Филатова) Л. А. , Бойцова Е. Л. Исследование химических свойств коронарных стентов // Современные проблемы химической науки и фармации: сборник материалов VI Всероссийской конференции с международным участием, 2017. – Чебоксары: ЧГУ, 2017. – 37-38 с.
5. Ефимова Е. В. , Леонова (Филатова) Л. А. , Бойцова Е. Л. Биоактивные покрытия коронарных стентов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 2016. – Екатеринбург: УрО РАН, 2016. – 287 с.
6. Efimova E. V. Studying the behavior of Ti-O-N coatings of coronary stents in tissue fluids // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых

ученых имени профессора Л.П.Кулева, посвященной 120-летию Томского политехнического университета, 2016. – Томск: ТПУ, 2016. – 504-505 с.

7. Efimova E. V. , Stankevich K. S. , Goreninsky S. I. , Danilenko N. V. , Surgutskaya N. S. , Bolbasov E. N. , Akhmedov S. D. , Tverdokhlebov S. I. Investigation of the temperature treatment influence on the composite material made of polylactic acid and magnetic nanoparticles // International Conference on Nanoscience, Nanotechnology and Advanced Materials: Abstracts, 2015. – Rushikobda: Gitam University, 2015. – 69 p.

8. Goreninsky S. I. , Stankevich K. S. , Efimova E. V. , Danilenko N. V. , Surgutskaya N. S. , Trusova M. E. , Bolbasov E. N. , Tverdokhlebov S. I. , Akhmedov S. D. Development of coronary stents coated with magnetic nanoparticles for atherosclerosis treatment // International Conference on Nanoscience, Nanotechnology and Advanced Materials: Abstracts, 2015. – Rushikobda: Gitam University, 2015. – 133 p.

9. Ефимова Е.В., Леонова Л.А. Изучение поведения функционального материала для коронарного стентирования в динамических условиях // 2-я Конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов», 2018. – Екатеринбург: УрО РАН, 2018. – 37 p.

10. Ефимова Е.В., Леонова Л.А., Бойцова Е.Л. Изучение влияния соотношения О/Н на растворимость TiON-покрытий в модельных физиологических жидкостях // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П.Кулева, Томск, 2018. – Томск: ТПУ, 2018. – 409-410 с.